

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЛОЖНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

ISBN 978-985-468-565-6. Механика. Научные исследования
и учебно-методические разработки. Вып. 3. Гомель, 2009

УДК 625.032.3

С. П. БОГДАНОВИЧ

*Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого
Национальной академии наук Беларуси, Гомель*

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ МЕДИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПА6 И КОМПАТИБИЛИЗИРОВАННОЙ СМЕСИ ПА6/ПЭ

В работе исследованы механические и триботехнические свойства модифицированных медью ПА6 и компатибилизированной смеси ПА6/ПЭ. Частицы металла получались путем их синтеза в материальном цилиндре экструдера методом восстановления из металлоорганического соединения. Концентрация наполнителя изменялась в диапазоне от 0 до 5 массовых %. Установлено, что введение меди по указанной технологии позволяет повысить нагрузочную способность ПА6 и снизить интенсивность изнашивания смеси ПА6/ПЭ в 2 раза.

Полимерные смеси обладают свойствами, которые недостижимы для гомополимеров, и позволяют тем самым существенно расширить область их применения [1–3]. Практический интерес представляет смесь несовместимых полимеров полиамид 6 (ПА6) / полиэтилен высокой плотности (ПЭ), теплофизические свойства которых существенно отличаются, вследствие чего она обладает высокими антифрикционными характеристиками. Введение в состав смеси компатибилизатора (К) позволяет заметно улучшить ее механические характеристики [4].

В то же время представляется возможным добиться дополнительного прироста показателей триботехнических свойств как исходного ПА6, так и смеси ПА6/ПЭ путем введения смазывающих добавок, например, меди. Однако наполнение полимеров частицами этого металла с размерами микрометрического диапазона и крупнее приводит к увеличению плотности материала, повы-

шенному расходу дорогостоящего металла и, как следствие, росту стоимости конечного продукта. Возможной альтернативой представляется наполнение полимера-матрицы высокодисперсными (нанометрового диапазона) частицами меди [5–6]. Для достижения данной цели может использоваться их синтез методом восстановления из металлорганических соединений, например формиата меди [7].

Цель работы – исследование влияния концентрации высокодисперсных частиц меди на механические и триботехнические свойства ПА6 и смесевых композиций на его основе.

Методика эксперимента. При получении смесевых композиций в качестве базовых компонентов использовались ПА6 марки 210/310 ТУ РБ 500048054.037-2002 и ПЭ марки 277-73 ГОСТ 16338-85. В качестве компатибилизатора применялся ПЭ функционализированный марки ПФ-2 ТУ РБ 03535279.027-97. В результате суммарная концентрация полиолефинового компонента в смеси составляла 20 % (здесь и далее концентрация указана в массовых процентах). Частицы меди получались путем их синтеза в материальном цилиндре экструдера методом восстановления из металлорганического соединения – формиата меди ТУ 6-094384-77. Концентрация наполнителя изменялась в диапазоне от 0 до 5 %.

Композиции готовились путем механического смешения гранул компонентов с последующей их соэкструзией на одношнековом пластикаторе (диаметр шнека 36 мм, отношение длины к диаметру – 17), снабженном статическим смесителем [8], после чего выполнялись охлаждение и гранулирование экструдата. Экспериментальные образцы получались литьем под давлением. ПА6 перед компаундированием и смесевые композиции перед их переработкой высушивались до остаточной влажности не более 0,15 %.

Триботехнические исследования проводились на машине трения СМЦ-2 (Россия), реализующей схему испытания «ролик из стали 40Х (ГОСТ 4543-71) – частичный вкладыш из полимерного материала». Перед испытаниями рабочую поверхность металлического ролика шлифовали наждачной бумагой с зернистостью М50 (ГОСТ 6456-82) и очищали этиловым спиртом. Скорость скольжения составляла 0,63 м/с, контактное давление – 1,0 МПа. Механические испытания выполнялись на универсальной испытательной машине Instron 5567 (скорость нагружения – 50 мм/мин) согласно действующим стандартам. Динамические механические свойства исследовали по ГОСТ 20812-83 на обратном крутильном маятнике, разработанном в ИММС НАН Беларуси.

Структура и состав полученных композиций исследовались на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV, Jeol (Япония) с энергодисперсионным химическим анализом (система химического микроанализа EDX JED-2201).

Результаты исследований и их обсуждение. Введение меди, полученной по указанной технологии, снижает предел прочности материала при изгибе $\sigma_{и}$ на 14 % и модуль упругости E на 26 % по сравнению с исходным ПА6 (таблица 1). Предел текучести при сжатии $\sigma_{сж}$ изменяется незначительно. При концентрации меди, меньшей 1,5 %, ударная вязкость композиции возрастает, а затем незначительно снижается. Максимальная достигнутая ударная вязкость a , определенная на образцах с надрезом (концентрация наполнителя 1,5 %), почти в 1,4 раза выше, чем у исходного полиамида.

Таблица 1 – Показатели механических свойств ПА6, содержащего медь

| Концентрация Cu, % | Показатель | | | | | | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------------|--------------|-----------------------|
| | $\sigma_{т}$, МПа | $\epsilon_{р}$, % | $\sigma_{р}$, МПа | $\sigma_{сж}$, МПа | a , кДж/м ² | E , ГПа | $\sigma_{и}$, МПа |
| 0 | 61 | 370 | 75 | 78 | 8,1 | 2,20 | 95 |
| 0,25 | 57 | 275 | 63 | 77 | 8,6 | 1,62 | 82 |
| 0,75 | 55 | 280 | 63 | 76 | 10,1 | 1,64 | 84 |
| 1,5 | 57 | 275 | 65 | 74 | 11,6 | 1,64 | 86 |
| 5 | 58 | 260 | 63 | 72 | 9,7 | 1,63 | 82 |

По сравнению с исходным ПА6 введение меди практически не изменяет форму кривой напряжение – деформация (рисунок 1) и значение предела текучести при растяжении $\sigma_{т}$, а относительное удлинение при разрыве $\epsilon_{р}$ сохраняется на достаточно высоком уровне (см. таблицу 1). В то же время напряжение при разрыве $\sigma_{р}$ снижается примерно в 1,2 раза для всех композиций. Сохранение высокой способности к деформированию без разрушения косвенно свидетельствует о высокой дисперсности синтезируемых частиц меди. Это также подтверждается данными растровой электронной микроскопии (рисунок 2).

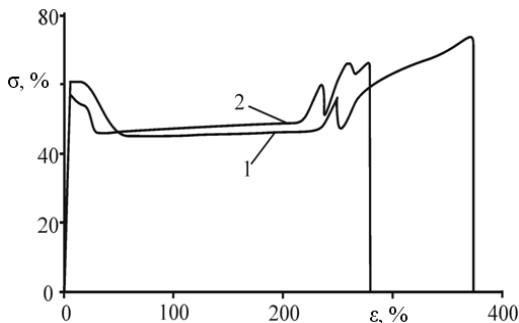


Рисунок 1 – Зависимость нормального напряжения от деформации при одноосном растяжении: 1 – ПА6; 2 – ПА+1,5 % Cu

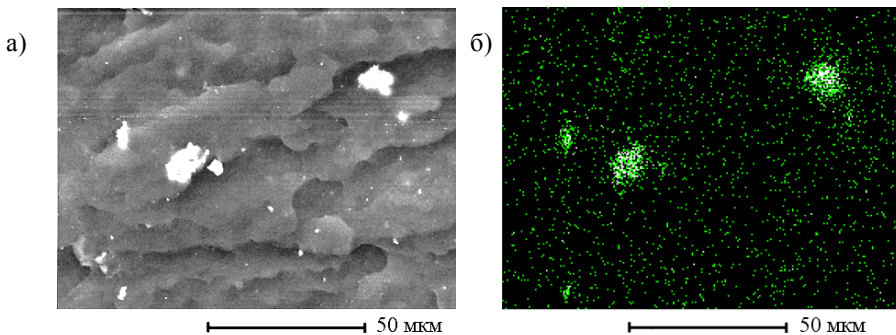


Рисунок 2 – РЭМ изображение скола композиции ПА6+1,5 % Cu (а) и соответствующее ему распределение Cu (б)

Снижение коэффициента трения с ростом концентрации меди не было обнаружено (рисунок 3, а), однако при содержании наполнителя большем 1,5 % теплового разрушения образца не происходит, и несущая способность материала возрастает. Рост износостойкости наполненных медью композиций обусловлен, вероятнее всего, ростом теплопроводности материала.

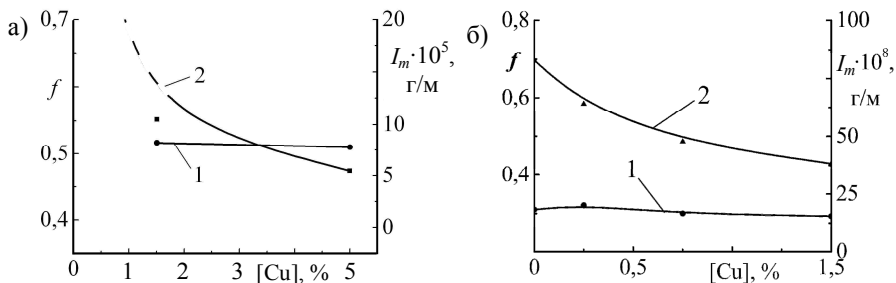


Рисунок 3 – Зависимость коэффициента трения f (1) и интенсивности изнашивания I_m (2) для ПА6 (а) и смеси ПА6/ПЭ–15%/К–5% (б) от концентрации Cu; $v = 0,63$ м/с, $p_k = 1$ МПа

Рассмотрено влияние на механические свойства и фрикционное взаимодействие со стальным контртелом наполнения смеси ПА6/ПЭ–15%/К–5% наноразмерными частицами меди. Введение формиата меди в состав смеси ПА6/ПЭ–15%/К–5% оказывает заметное положительное влияние на такие механические свойства, как ударная вязкость (прирост составляет $\approx 1,2-1,4$ раза), модуль упругости и разрушающее напряжение при изгибе (возрастают соответственно до $\approx 1,1$ и $1,2$ раза). Однако наблюдается снижение относительного удлинения при разрыве (таблица 2).

Таблица 2 – Показатели механических свойств смеси ПА6/ПЭ–15%/К–5%, содержащей медь

| Концентрация Cu, % | Показатель | | | | | | |
|-----------------------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|-----------------------------|------------------|-----------------------|
| | σ_t , МПа | ε_p , % | σ_p , МПа | $\sigma_{сж}$, МПа | a , кДж/м ² | $E_{и}$, ГПа | $\sigma_{и}$, МПа |
| 0 | 54 | 200 | 55 | 72 | 18,6 | 1,64 | 78 |
| 0,25 | 55 | 100 | 52 | 66 | 23,2 | 1,76 | 89 |
| 0,75 | 56 | 55 | 51 | 63 | 26,6 | 1,78 | 90 |
| 1,5 | 55 | 15 | 48 | 59 | 26,4 | 1,72 | 88 |

Оказалось, что наполнение исследуемой смеси медью во всем исследуемом диапазоне концентраций практически не оказывает влияния на ее коэффициент трения по стали (рисунок 3, б, кривая 1). Однако интенсивность изнашивания медьнаполненной композиции снижается в $\approx 1,3\text{--}2$ раза). Данный факт может объясняться некоторым ростом теплопроводности смеси ПА6/ПЭ/К с введением меди, а также активным взаимодействием наночастиц металла с макромолекулами, приводящим к их частичному сшиванию и ограничению молекулярной подвижности. Это подтверждается повышением температуры стеклования T_g ПА6 на 2°C и ростом динамического модуля сдвига G' в исследуемом диапазоне температур (рисунок 4). Следует отметить, что медь обладает стабилизирующим эффектом по отношению к термоокислению макромолекул ПА6 и ПЭ [9], что может положительно сказаться на устойчивости слоев переноса и, как следствие, улучшить работоспособность композиции ПА6/ПЭ–15%/К–5% при трении по стали. Кроме того установлено, что температура β -процесса релаксации T_β уменьшается на 2° .

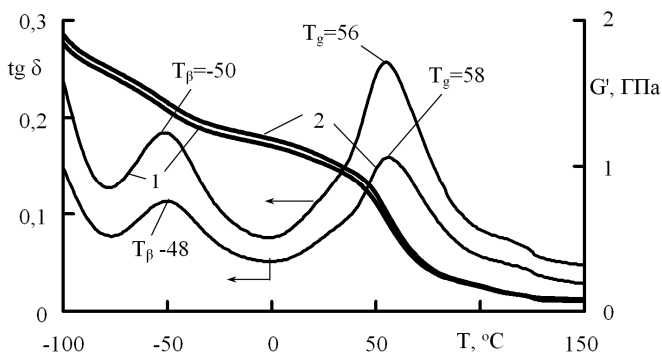


Рисунок 4 – Зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ и динамического модуля сдвига G' от температуры:
1 – ПА6/ПЭ–15%/К–5%; 2 – ПА6/ПЭ–15%/К–5%+0,75%Cu

Заключение. Установлено, что введение меди по предложенной технологии в состав смеси ПА6/ПЭ–15%/К–5% повышает ее важнейшие эксплуатационные характеристики: ударную вязкость (прирост составляет 1,2–1,4 раза), модуль упругости и предел прочности при изгибе (возрастают соответственно в 1,1 и 1,2 раза).

Выявлено, что при наполнении исследуемой смеси Cu в диапазоне концентраций от 0 до 1,5 % ее интенсивность изнашивания снижается в $\approx 1,3$ –2 раза, кроме того, добавки Cu до 5 % в ПА6 существенно повышают его нагрузочную способность. Данный факт связывается с ингибирующим эффектом меди против термоокислительной деструкции исследуемых полимеров, активным взаимодействием наночастиц металла с макромолекулами, приводящим к их частичному сшиванию и ограничению молекулярной подвижности, ростом механических характеристик композиций. Аналогичный эффект снижения интенсивности изнашивания при введении меди наблюдается и для исходного ПА6.

Определен диапазон концентраций частиц меди (0,5–0,75 массовых %), при котором достигается оптимальное сочетание как механических, так и триботехнических характеристик компатибилизированной смеси ПА6/ПЭ.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ, проекты T07M-026 и T08M-043.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Пол, Д. Полимерные смеси. Т. 1 / Д. Пол, С. Ньюмен. – М. : Мир. – 1981. – 552 с.
- 2 Utracki, L. A. History of commercial polymer alloys and blends (from a perspective of the patent literature) / L. A. Utracki // *Polymer Engineering & Science*. – 1995 (35). – P. 2–17.
- 3 Datta, S. Polymeric Compatibilizers: Uses and Benefits in Polymer Blends / S. Datta, D. J. Lohse. – Munich : Hauser Publishers. – 1996. – 542 с.
- 4 Богданович, С. П. Фрикционное взаимодействие смесей полиамид 6/ПЭВП со сталью / С. П. Богданович, С. С. Песецкий // *Трение и износ*. – 2001. – Т. 22, № 5. – С. 579–586.
- 5 Tribological behavior and lubricating mechanism of Cu nanoparticles in oil / J. Zhou, Zh. Wu, Zh. Zhang and others // *Tribology Letters*. – 2000. – № 8. – P. 213–218.
- 6 Tribological behaviour of polymeric nanocompositions produced by dispersion of nanofillers in molten thermoplastics / S. S. Pesetskii, S. P. Bogdanovich, N. K. Myshkin // *Tribology of Polymeric Nanocomposites* / Ed. S.K. Friedrich, A.K. Schlarb. – Elsevier, Oxford, 2008. – P. 82–107.
- 7 Александрова, О. Н. Разработка машиностроительных материалов на основе алифатических полиамидов, металлов и металлосодержащих соединений : дис. ... канд. техн. наук. 05.02.01. – Гомель, 1989. – 255 с.
- 8 Itaconic acid grafting on LDPE blended in molten state / S. S. Pesetskii, B. Jurkowski, Y. M. Krivoguz, R. Urbanowicz // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1997 (65). – P. 1493–1502.
- 9 Егоренков, Н. И. Автоингибирование при каталитическом термоокислении полиэтилена медью / Н. И. Егоренков, Д. Г. Лин, В. А. Белый. // *Доклады АН БССР*. – 1971. – Т. 15, № 8. – С. 710–712.

S. P. BOGDANOVICH

**ULTRADISPERSED COPPER PARTICLES INFLUENCE
ON PA6 MECHANICAL AND TRIBOTECHNIC PROPERTIES
AND PA6/PE COMPATIBILIZED MIXTURE**

In this paper PA6 mechanical and tribotechnic properties modified by copper and PA6/PE compatibilized mixture have been investigated. Particles of metal were obtained by their syntheses in the material extruder cylinder by organometallic compound restoration. Filler concentration has been changed in a range from 0 up to 5 mass %. It has been determined that copper introduction according to the specified technology allows to increase PA6 loading capability and to halve PA6/PE mixture wear intensity.

Получено 16.12.2008

**ISBN 978-985-468-565-6. Механика. Научные исследования
и учебно-методические разработки. Вып. 3. Гомель, 2009**

УДК 691.32

*А. И. ВЕРЕМЕЙЧИК, А. Е. ЖЕЛТКОВИЧ, Н. В. ФИЛИМОНОВА,
П. В. ФИГОЛЬ, А. С. КОСЬКО*

Брестский государственный технический университет

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ
И ЛИНЕЙНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ БЕТОНА ПРИ УСАДКЕ
И ТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ**

В работе исследованы сложные физико-механические свойства бетонов на керамзитовом заполнителе. Описаны образцы разработанных экспериментальных установок для проверки известной теоретической модели, строящейся на концепции внутреннего увлажнения бетона и позволяющей обосновать влияние особых свойств пористых заполнителей на снижение неблагоприятных последствий усадки. Предлагаемые устройства позволяют определять физико-механические характеристики бетона или композита в процессе усадки в зависимости от различных варьируемых исходных данных (фракция и объемная концентрация пористого заполнителя, а также условия хранения образцов).

Введение. Бетоны на основе портландцемента, являясь наиболее универсальным строительным материалом, широко используются при возведении зданий и сооружений различного назначения.

Совершенствование и развитие строительных технологий за последние десятилетия привело к появлению и практическому использованию новой группы бетонов, так называемых «высококачественных бетонов» (общепринятое сокращение НРС – High-Performance Concrete). Основными отличительными